

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-298554

(43)Date of publication of application : 10.12.1990

(51)Int.Cl.

C08L101/00

C08K 7/06

(21)Application number : 01-118556

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 15.05.1989

(72)Inventor : IWAKIRI MASAMITSU
IMANISHI TAICHI**(54) RESIN COMPOSITION FOR ELECTRICALLY CONDUCTIVE SLIDING MEMBER****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a resin composition having excellent lubricity, electrical properties, mechanical properties, etc., usable without damaging the contacting material and suitable as a sliding part, etc., of electric rolling stock, etc., by compounding a specific amount of a graphitized carbon fiber produced by vapor-growth process.

CONSTITUTION: The objective composition is produced by compounding a resin with 1-80wt.%, preferably 5-40wt.% (based on the whole composition) of graphitized carbon fiber produced by vapor-growth process and having fiber diameter of 0.01-5 μ m (preferably 0.01-0.5 μ m). The volume resistivity of the composition is 10-2-10⁶ Ω .cm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-298554

⑮ Int. Cl.⁵

C 08 L 101/00
C 08 K 7/06

識別記号

LSY
KCJ

庁内整理番号

6779-4 J
7167-4 J

⑬ 公開 平成2年(1990)12月10日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 導電摺動部材用樹脂組成物

⑯ 特 願 平1-118556

⑰ 出 願 平1(1989)5月15日

⑱ 発 明 者 岩 切 正 充 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者 今 西 太 一 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
㉑ 代 理 人 弁理士 渡辺 一雄

明 細 書

1. 発明の名称

導電摺動部材用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

繊維径が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の気相成長法炭素繊維の黒鉛化物を $1 \sim 80$ 重量%含有する樹脂組成物で構成されていることを特徴とする導電摺動部材用樹脂組成物

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電気車両等の摺動、電気機器等の重要な部分に採用される導電性樹脂組成物に関し、特に電気抵抗が低くかつ耐衝撃性、耐摩耗性のすぐれた気相成長法炭素繊維の黒鉛化物を用いる導電摺動部材用樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

電気車両等の摺動、集電用炭素材料は車両の高速化と冷房設備等による消費電力の増大に対応するため、炭素系のすぐれた摺動特性と導電性を生かした摺動部材の開発が望まれ、炭素系-金属複

合材が注目されつつある。

従来、このような炭素材料の製造方法としては、例えば、炭素材のもつ気孔に特定の金属を加圧含浸させる方法(特公昭56-14732号公報)、特定の金属に炭素繊維を $10 \sim 70 \text{Vol}\%$ 介在させる方法(特公昭58-39216号公報)が提案されている、しかし、この金属を含浸させる方法では、炭素材の数 μm 以下の微細気孔に金属が十分に充填されないため、電気抵抗の低下効果が悪く、また金属を含浸するために高温で減圧、加圧のできる特殊な設備が必要である。また特定の金属に炭素繊維を介在させる方法では、炭素繊維の配合率が $70 \text{Vol}\%$ 以下のため、炭素繊維の有するすぐれた摺動性が十分発揮されないという問題がある。

また最近、従来の金属材料に代る新素材としてプラスチック製摺動部材の用途分野が拡大される傾向にあり、有望視されは始めている。しかしながら、プラスチック材料は、摺動部材に要求される特性である自己潤滑性を有している反面、金属

材料と比較して限界PV値が低く、剛性等の機械的性質に劣り、また非導電性であるために摺動による静電気が滞留するという問題を本質的に有している。従って、軸受等の摺動部材としてのプラスチック材料は、強度、剛性等の機械的物性、耐熱性、難燃性、成型品の形状、寸法精度等に優れ、さらに摺動により発生する静電気を逃すための導電性をも有していることが要求される。また、摺動部品としては、動摩擦係数が小さく限界PV値が高く、摩耗量が少なく、しかも相手材料を傷めないという摩擦摩耗特性も備えた材料であることが望ましい。

上記各種性能を有する材料として、従来より種々の樹脂組成物が提案されているが、実用に適した材料がいまだ開発されていない。

従来より提案されている材料としては、各種熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、多価アルコールや多価アルコールの脂肪酸エステル等の親水基を有する帯電防止剤、導電カーボンブラック、金属ファイバー、ガラス繊維等の摺動性改良材からなる樹

脂組成物が知られている。

しかしながら、上記の親水基を有する帯電防止剤を使用した場合、該樹脂組成物を成型して得られた製品の体積固有抵抗はせいぜい $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度しか低下せず、しかも長時間の使用において帯電防止効果が失われるという欠点を有している。

また、成分として導電性カーボンブラックを使用した場合には、導電性カーボンブラックの嵩密度が小さく飛散し易いためコンパウンド化の際に極めて取扱い難いうえ、得られた成形品の機械的物性及び潤滑性能が劣るという欠点がある。

また、導電性カーボンブラックコンパウンドに際しこれら欠点をおぎなうためにガラス繊維を使用した場合には、ガラス繊維の径が大きい場合ガラス繊維が成形品の表面に浮き出し易く、成形品表面の平滑性が損われるし、ガラスの硬度が高いために相手材を摩耗し易く、摺動部品としては不適当である。

また、成分として金属ファイバーを使用する場合には、導電性能を付与するために多量の金属フ

- 3 -

ァイバーを用いる必要がある。そのために該樹脂組成物の成形加工性が悪く、成形品内に導電性のバラツキを生じるという欠点を生じる。またこの成形品は、金属ファイバーが相手材を傷つけるので摩耗特性に劣り、しかも機械的強度も不充分であるという欠点を有する。

このように、従来から提案されている樹脂組成物はいずれも摺動部材として要求される性能を満足しておらず、電気機器等の重要な部分には金属材料が依然として使用されているのが現状である。しかるに、金属材料からなる部品は、コスト高であり、また注油を要するために油污れや埃の付着による問題があり、摺動部材として要求される性能を満足する高性能のプラスチック材料が望まれている。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、相手材を傷つけることなく優れた潤滑(摺動)特性を有すると共に、電気特性、機械特性にも優れた導電摺動部材用樹脂組成物を提供することにある。

- 5 -

- 4 -

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、これまで新しい炭素材料として気相成長法炭素繊維黒鉛化物の開発並びにこの素材の特性、反応性について研究を進めてきた。本繊維の特異な形態と化学的性質、熱安定性、導電性などの物理的性質に注目し各種の実用試験を行っていたところ、摺動部材用として要求される性質を全て満足する高性能の樹脂組成物になりうる事が判明した。

すなわち本発明は、繊維径が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の気相成長法炭素繊維の黒鉛化物を $1 \sim 80$ 重量%含有する樹脂組成物で構成されていることを特徴とする導電摺動部材用樹脂組成物、である。

本発明の導電摺動部材用樹脂組成物は、体積固有抵抗値が $10^{-2} \sim 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ を有するものである。

本発明において、気相成長法炭素繊維の黒鉛化物とは、炭化水素などの炭素源を触媒の存在下に加熱し気相成長させて作られる繊維状の炭素質物質すなわち気相成長法炭素繊維に、黒鉛化熱処理

- 6 -

を行って得られる黒鉛質の物質であり、繊維状およびこれを粉碎したり切断したりした種々の形態の黒鉛質物質である。本発明に係る気相成長法炭素繊維の黒鉛化物は、その繊維を電子顕微鏡で観察すると、芯の部分と、これを取巻く、一見して、年輪状の炭素層からなる特異な形状を有しており、本発明の気相成長法炭素繊維の黒鉛化物は、この様な繊維状物及びこれが粉碎、破砕、切断などの加工を受けたものである。

本発明において、気相成長法炭素繊維の黒鉛化物は、直径が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、繊維の長さは特に制限はない。繊維の長さは、一般には $5000 \mu\text{m}$ 以下であるが、更に短くても良く、 $1000 \mu\text{m}$ や $100 \mu\text{m}$ 、あるいは $1.0 \mu\text{m}$ でも良く、またこれを更に短く破砕や切断あるいは粉碎した繊維状物、あるいは粒状や不定形状の物も使用できる。

本発明において、気相成長法炭素繊維の黒鉛化物は、炭素の純度が高く、一般に98.5%以上、

特に99%以上、最も好ましくは99.5%以上である。

また、本発明に係る気相成長法炭素繊維の黒鉛化物は黒鉛性の高い物質であり、その中でもX線解析による構造解析において、その黒鉛の結晶構造における格子定数 C_0 が6.88以下の範囲のものであり、好ましくは6.86以下、特に好ましくは6.80~6.70の範囲、最も好ましくは6.78~6.72の範囲のものである。

本発明に係る気相成長法炭素繊維の黒鉛化物は、気相成長法炭素繊維を高温度において不活性ガス雰囲気下で熱処理する事により得られるが、熱処理温度としては1500℃以上、好ましくは1700℃以上、特に2000℃以上であり、最も好ましい範囲は2100~3000℃の範囲である。

本発明の、気相成長法炭素繊維の黒鉛化物を含有した導電摺動部材用樹脂組成物は、上記の気相成長法炭素繊維の黒鉛化物が組成物の構成成分として存在している組成物であり、気相成長法炭素繊維の黒鉛化物の量は、組成物中に1~80重量

- 7 -

%存在している。好ましくは3~60重量%、特に好ましくは5~50重量%、最も好ましくは5~40重量%である。

本発明において、気相成長法炭素繊維の黒鉛化物を適性配合することにより、剛性や耐クリープ性の向上、熱変形温度の向上、限界PV値の向上、寸法精度の向上等を図ることができるとともに優れた導電性を付与することができる。また、気相成長法炭素繊維の黒鉛化物の機械的物性の特徴を複合的に相乗効果として発現させるところにある。

このような効果を最大に発揮させるには、気相成長法炭素繊維の黒鉛化物が極めて微細な状態、かつ、繊維の形状で用いられる場合に、その効果が特に著しい。この際、繊維の径が細いばかりでなく、繊維長/繊維径の比が5以上、好ましくは10以上、特に好ましくは20以上、最も好ましくは50以上である。

本発明において、熱可塑性樹脂とは、常温では可塑性は示さないが適当な温度に加熱することにより可塑性があらわれる樹脂であり、例えばポリ

- 8 -

エチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ-p-キシレン、ポリ酢酸ビニール、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フッ素含有プラスチック、ポリアクロニトリル、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、ポリエーテル、ポリカーボネート、熱塑性ポリエステル、ポリアミド、ジエン系プラスチック、ポリウレタン系プラスチック等があげられる。

また熱硬化性樹脂とは、加熱することにより高分子化合物間で複雑な反応が進み、三次元的な構造に組織が変化し、熱可塑性状態からついに不溶、不融の状態に硬化する樹脂であり、例えばフェノール樹脂、フラン樹脂、キシレン、ホルムアルデヒド樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アニリン樹脂、アルギル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。

本発明の組成物には、本発明の効果を損わない範囲で、充填剤、酸化防止剤、滑剤、熱安定剤、難燃剤等の従来摺動部材に使用されている添加物

- 9 -

- 10 -

を種々使用することが可能である、その使用量は多過ぎると導電摺動部材の諸特性を低下する恐れがあるので、使用目的に応じその量を適正に制御する必要がある。

本発明の導電摺動部材用樹脂組成物を製造するには、各種樹脂、例えば熱可塑性樹脂を用いる場合には、各熱可塑性樹脂のペレット、好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下のペレットを高速ブレンダー、例えばヘンシェルミキサーに各種樹脂と気相成長法炭素繊維と黒鉛化物を均一混合した後、充分な乾燥を行い、さらに該混合物を二軸押出機等で熔融と混和を行った後にペレット化すればよい。この気相成長法炭素繊維黒鉛化物を含有する樹脂組成物のペレット物は、射出成型やプレス成型等の公知の成型手段により所望の導電摺動部材の形状に成形される。一方、熱硬化性樹脂を用いる場合には、ドライブレンド、湿式ブレンド、含浸ブレンド等で得られる均一分散組成物を充分乾燥した後圧縮成型、真空圧縮成型などの公知の成型法により所望の導電摺動部材の形状に成形される。

- 11 -

部材が一定の荷重 P (kg/cm^2)において、ある周速度 V (cm/sec)以上になった時、溶けたり、焼付いたりする負荷の限界値 P と V との積を意味する。))

相手表面状態： 相手材の裏面にひどい傷が生じたりした場合を \times 、少々傷がついた場合を Δ 、相手材が変化なしの場合を \bigcirc として評価した。

曲げ強度： JIS K-6810

曲げ弾性率： JIS K-6810

アイゾット衝撃値： JIS K-6810

HDT： JIS K-6810

実施例1～4、比較例1～6

直径が $0.05\sim 0.1\mu\text{m}$ の気相成長法炭素繊維(トリスアセチルアセトナト鉄とベンゼンを 1400°C での加熱空間に導入し浮遊状態で合成した)を 2400°C アルゴン気流下で熱処理を行い炭素含有量

- 13 -

(実施例)

以下実施例および比較例によって本発明をさらに詳しく説明する。

なお、実施例および比較例における各特性値は、下記の方法又はJIS基準に従って測定した。

体積固有抵抗値： JIS K-6911

動摩擦係数： 鈴木式摩耗試験機、相手材料としてはS45Cを用い、全て無潤滑の状態、摩擦速度 $30\text{cm}/\text{sec}$ 、荷重 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ で連続運転し、摩擦距離 10km に達した時の摩擦係数を求めた。

比摩耗量： 上記動摩擦係数の測定と同様の方法により単位距離あたりの摩耗量を求めた。

限界PV値： 摩擦速度 $30\text{cm}/\text{sec}$ を一定とし、荷重を変化させて2時間運転後、摩擦面を観察し、判定した。(なお、ここにいる「限界PV値」とは、摺動

- 12 -

99%、格子定数6.74の黒鉛化物を得た。これを若干破砕し、分散操作がし易く、かつ、電子顕微鏡で観察し、繊維長が実質的に $5.0\mu\text{m}$ 以上の気相成長法炭素繊維の黒鉛化物を得た。

この気相成長法炭素繊維の黒鉛化物を第1に示す各種の成分を高速ブレンダー(ヘンシェルミキサー)で所定量混合し、池貝製鉄工PCM30二軸押出機の所定の条件下で押出してペレット化し、樹脂組成物を得た。このペレットを乾燥した後、川口鉄工製KC-20の射出成型機で射出温度 285°C 、金型温度 85°C 、射出圧力 $380\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件下で射出成形した導電摺動部材用樹脂組成物のテストピースを用いて各種物性を測定した。その結果を第1表に示す。

なお、第1表中の各種成分は次に示す通りである。

ナイロン66……レオナ、クイブ1300S (旭化成工業株式会社商品名)

HDP E……平均粒径 $30\mu\text{m}$ 、平均分子量7万 導電性カーボンブラック……表面積： $950\text{m}^2/\text{g}$

- 14 -

カーボンファイバー……PAN系、6 μ m チョッ

ブドストランド

金属ファイバー……6-4 貫網、繊維長 3 μ m

チタン酸カリウム……デンドールBK200 (大塚化

学興商品名)

ガラスファイバー……繊維径 9 μ m、繊維長さ 3

μ m 第1表より、次のこと

が明らかである。まず本発

明の樹脂組成物は、導電摺

動部材用としてきわめて好

適であることがわかる、ま

た気相成長法炭素繊維の配

合量を増加させることによ

り限界PV値を向上させる

ことが出来た。

(以下余白)

第 1 表

	実 施 例						比 較 例					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6		
組 成 (重量部)	ナイロン66	95	90	80	60	80	60	80	60	100		
	導電性カーボンブラック					20						
	カーボンファイバー						20					
	金属ファイバー							40				
	ガラスファイバー								20			
	PTW (デントールBT200)									40		
電 気 性	VCCF (気相成長法炭素繊維)	5	10	20	40							
	体 積 固 有 抵 抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.0×10^4	6.5×10	4.5	1.3×10^{-11}	1.8×10^4	4.3×10^3	1.5×10	$\times 10^{11} <$	2×10^4		
	動 摩 擦 係 数	0.36	0.28	0.24	0.20	0.38	0.29	0.24	0.21	0.38		
	比 摩 耗 量 (mg/km)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.05	0.07	0.14	0.09		
潤 滑 特 性	PV限界値 ($\text{kg}/\text{cm}^2 \text{ cm}/\text{sec}$)	1350	1950	2300	2750	780	2200	640	1250	780		
	相 手 表 面 状 態	○	○	○	○	○	△	△	×	○		
機 械 性	曲げ強度 (kg/cm^2)	1220	1750	2300	2790	1600	2500	950	1600	950		
	曲げ弾性率 (kg/cm^2)	39000	68500	107500	127000	49000	101000	31000	85000	26000		

(発明の効果)

本発明の導電摺動部材用樹脂組成物は、相手材を傷つけることなく極めて優れた潤滑特性（摺動性）及び導電性能を有し、また優れた機械特性、耐熱性及び成形品の形状、寸法安定性を有する。

従って、本発明の樹脂組成物は、電気車両等の摺動、電気機器の重要な部分の導電摺動部材として好適である。適用される導電摺動部材としては、各種ブッシング、ベアリング、スリーブ、スリップシリンダー、ガイドレール、スイッチ部品、カム等をあげることができる。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 弁理士 渡辺 一 雄